

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10010739 A**

(43) Date of publication of application: **16.01.98**

(51) Int. Cl.

G03F 7/039
H01L 21/027

(21) Application number: **09049956**

(22) Date of filing: **05.03.97**

(30) Priority: **08.03.96 US 96 13093**

(71) Applicant: **LUCENT TECHNOL INC**

(72) Inventor: **HOULIHAN FRANCIS MICHAEL**
OMKARAM NALAMASU
ELSA REICHMANIS
WALLOW THOMAS INGOLF

(54) PATTERN FORMING METHOD FOR PRODUCING DEVICE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a resist material contg. a deriv. of a (meth)acrylate copolymer fit for a lithographic process using light of 193nm by using an energy sensitive resist material contg. a polymer having satd. alicyclic parts.

SOLUTION: An energy sensitive resist material contg. a polymer having satd. alicyclic parts incorporated into

the backbone of the polymer or attached to the backbone through satd. hydrocarbon combining groups is utilized. About 25-50mol% of the polymer is made from a monomer contg. such an alicyclic part. The polymer is a copolymer of the monomer with at least one other monomer. The alicyclic part of the monomer is one or more hydrocarbon rings each having one or more ethylenic unsatd. bonds. The 2nd monomer is copolymerizable with the alicyclic monomer by free radical polymn.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-10739

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

| | | | | |
|--------------------------|-------|---------|---------------|---------|
| (51) IntCl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | 7055-2H | G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 |
| H 0 1 L 21/027 | | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-49956

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月5日

(31) 優先権主張番号 0 1 3 0 9 3

(32) 優先日 1996年3月8日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596077259

ルーセント テクノロジーズ インコーポ
レイテッド
Lucent Technologies
Inc.アメリカ合衆国 07974 ニュージャージ
ー、マレーヒル、マウンテン アベニュー
600-700

(72) 発明者 フランシス マイケル ホーリハン

アメリカ合衆国、07946 ニュージャージ
ー、ミリントン、ミッドヴェール アベニ
ュー 227

(74) 代理人 弁理士 三俣 弘文

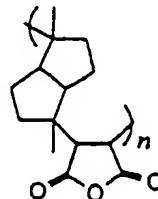
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 デバイス製造のためのパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 アクリレートあるいはメタクリレートのコポリマーの誘導体を含むレジスト材料を、193nmリソグラフィプロセスと両立させる。

【解決手段】 レジスト材料は、飽和脂環式部分を有するポリマーを含む。ポリマーは、脂環式部分を含むモノマー（脂環式モノマー）と、他のモノマー（例えば無水マレイン酸）とのコポリマーである。脂環式モノマーの適当な置換基の例としては、アルキル基、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびニトリル基がある。露光放射の波長の放射を吸収しない置換基が適当である。適当な脂環式モノマーの例としては、ノルボルネンのようなシクロオレフィンや、1,5-シクロオクタジエン、1,5-ジメチル-1,5-シクロオクタジエン、および5,6-ジヒドロシクロペンタジエンのようなシクロジオレフィンがある。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にエネルギー感受性レジスト材料層を形成するステップと、

紫外放射、X線放射、および電子線放射からなる群から選択されるパターン付き放射で前記エネルギー感受性レジスト材料層を露光することにより、前記レジスト材料にパターンの像を生成するステップと、

前記像をパターンへと現像するステップと、

前記パターンを基板に転写するステップとからなる、デバイス製造のためのパターン形成方法において、

前記エネルギー感受性レジスト材料は、放射感受性材料とポリマーからなり、該ポリマーに組み込まれたモノマーのうちの約25モルパーセント〜約50モルパーセントは、ポリマーバックボーンに組み込まれた、または、飽和炭化水素連結によりポリマーバックボーンに付属した、脂環式炭化水素部分を有することを特徴とする、デバイス製造のためのパターン形成方法。

【請求項2】 前記ポリマーは、脂環式炭化水素部分含有モノマーと、遊離基重合により前記脂環式炭化水素部分含有モノマーと重合する第2のモノマーとの重合生成物であることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】 前記第2のモノマーは、アクリレートモノマー、フマレートモノマー、アクリロニトリルモノマー、マレイミドモノマー、および無水マレイン酸モノマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項2の方法。

【請求項4】 前記ポリマーは、前記脂環式炭化水素部分含有モノマーと、前記第2のモノマーと、アクリル酸、メタクリル酸、アクリレート、およびメタクリレートからなる群から選択される第3のモノマーとの重合生成物であることを特徴とする請求項3の方法。

【請求項5】 前記第2のモノマーは無水マレイン酸であることを特徴とする請求項3の方法。

【請求項6】 前記脂環式炭化水素部分含有モノマーは、ノルボルネン、1,5-ジメチル-1,5-シクロオクタジエン、5,6-ジヒドロシクロペンタジエン、および1,5-シクロオクタジエンからなる群から選択されることを特徴とする請求項5の方法。

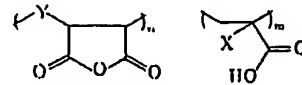
【請求項7】 前記露光の放射は、波長約193nmの紫外放射であることを特徴とする請求項6の方法。

【請求項8】 前記ポリマーの約25〜約50モルパーセントは無水マレイン酸モノマーであることを特徴とする請求項7の方法。

【請求項9】 前記第3のモノマーはアクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選択され、前記ポリマーは次の構造を有し、

【化1】

2



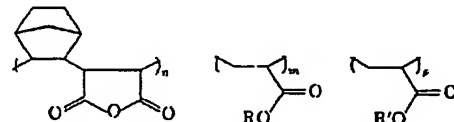
ただし、Yは前記脂環式炭化水素部分含有モノマーであり、Xは水素またはメチル基のいずれかであり、nは約0.95〜約0.5であり、mは約0.05〜約0.5であり、n+mは1に等しいことを特徴とする請求項8の方法。

【請求項10】 前記レジスト材料はさらに溶解抑制剤を含み、

前記レジスト材料中の前記放射感受性材料の量は前記レジスト材料の約0.5〜約20重量パーセントであり、前記レジスト材料中の前記溶解抑制剤の量は約10〜約40重量パーセントであることを特徴とする請求項9の方法。

【請求項11】 前記ポリマーは、ノルボルネン、無水マレイン酸、前記第3のモノマー、および第4のモノマーの重合生成物であり、前記ポリマーは次の構造を有し、

【化2】



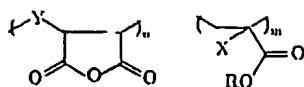
ただし、Xは水素またはメチル基のいずれかであり、nは約0.95〜約0.5であり、m+pは約0.05〜約0.5であり、n+m+pは1に等しく、R、R'、またはその両方は水素であり、前記ポリマーは水性塩基溶液に可溶であることを特徴とする請求項8の方法。

【請求項12】 前記レジスト材料はさらに溶解抑制剤を含み、

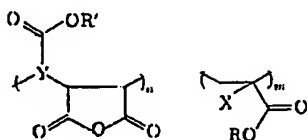
前記レジスト材料中の前記放射感受性材料の量は前記レジスト材料の約0.5〜約20重量パーセントであり、前記レジスト材料中の前記溶解抑制剤の量は約10〜約40重量パーセントであることを特徴とする請求項11の方法。

【請求項13】 前記第3のモノマーはアクリレートおよびメタクリレートからなる群から選択され、前記ポリマーは次の構造を有し、

【化3】



または



ただし、Yは前記脂環式炭化水素部分含有モノマーであり、Xは水素またはメチル基のいずれかであり、nは約0.95～約0.5であり、mは約0.05～約0.5であり、 $n+m$ は1に等しく、RおよびR'は酸活性基または水素であり、RおよびR'のうちの少なくとも一方は酸活性基であって前記ポリマー中の該酸活性基の量は前記ポリマーが水性塩基溶液中で不溶となるのに十分であることを特徴とする請求項8の方法。

【請求項14】 前記脂環式炭化水素部分含有モノマーには、アルキル基、カルボニル基、カルボン酸基およびニトリル基からなる群から選択される置換基が付属し、該置換基は前記露光の波長をほとんど吸収しないことを特徴とする請求項2の方法。

【請求項15】 前記脂環式炭化水素部分含有モノマーにはカルボン酸基が付属し、前記ポリマーに付属するカルボン酸基の量は前記ポリマーが水性塩基溶液中で不溶となるのに十分であることを特徴とする請求項14の方法。

【請求項16】 前記酸活性基は、*t*-ブチル、*t*-アミル、1-メトキシシクロヘキシル、3-オキシシクロヘキシル、およびビス(2-トリメチルシリル)エチルからなる群から選択されることを特徴とする請求項13の方法。

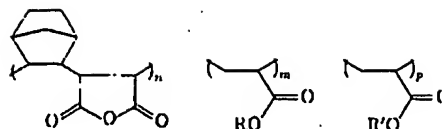
【請求項17】 前記レジスト材料はさらに溶解抑制剤を含み、

前記レジスト材料中の光酸発生剤の量は前記レジスト材料の約0.5～約20重量パーセントであり、前記レジスト材料中の前記溶解抑制剤の量は約10～約40重量パーセントであることを特徴とする請求項13の方法。

【請求項18】 nは約0.85～約0.8であり、mは約0.15～約0.2であることを特徴とする請求項13の方法。

【請求項19】 前記ポリマーは、ノルボルネン、無水マレイン酸、前記第3のモノマー、および第4のモノマーの重合生成物であり、前記第3のモノマーはアクリレートおよびメタクリレートからなる群から選択され、前記ポリマーは次の構造を有し、

【化4】



ただし、Xは水素またはメチル基のいずれかであり、nは約0.95～約0.5であり、 $m+p$ は約0.05～約0.5であり、 $n+m+p$ は1に等しく、RおよびR'は酸活性基または水素であり、RおよびR'のうちの少なくとも一方は酸活性基であって前記ポリマー中の該酸活性基の量は前記ポリマーが水性塩基溶液中で不溶となるのに十分であることを特徴とする請求項8の方法。

【請求項20】 前記酸活性基は、*t*-ブチル、*t*-アミル、1-メトキシシクロヘキシル、3-オキシシクロヘキシル、およびビス(2-トリメチルシリル)エチルからなる群から選択されることを特徴とする請求項19の方法。

【請求項21】 前記レジスト材料はさらに溶解抑制剤を含み、

前記レジスト材料中の光酸発生剤の量は前記レジスト材料の約0.5～約20重量パーセントであり、前記レジスト材料中の前記溶解抑制剤の量は約10～約40重量パーセントであることを特徴とする請求項20の方法。

【請求項22】 nは約0.85～約0.55であり、 $m+p$ は約0.15～約0.45であることを特徴とする請求項21の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エネルギー感受性材料およびエネルギー感受性レジスト材料が使用されるデバイス製造プロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路のようなデバイスはさまざまな材料からなる複雑な構造物である。それらの材料は、さまざまなプロセスによって所望のデバイスを形成するように正確に配置される。リソグラフィプロセスは、このようなデバイスを製造するために基板に所望の配置を転写するとき使用されることが多い。

【0003】 リソグラフィプロセスは、一般にレジストと呼ばれる中間材料を使用する。レジストの露光部分に化学変化を引き起こすパターン形成された放射でレジストを露光することにより、所望の配置のポジ像またはネガ像がまず導入される。次に、この化学変化を利用してレジスト内にパターンを生成した後、レジストの下の基板にそのパターンを転写する。

【0004】 リソグラフィプロセスの効率は、基板へのパターンの転写に使用されるレジストに少なくとも部分的に依存する。ある種のレジストは、特定のリソグラフィプロセスにおいて特に有効である。例えば、溶液現像

レジストは、特定の露光波長での使用に適した吸光特性を有するように設計されている。明らかに、レジスト材料が露出放射に対して不透明である場合、その露出放射はレジスト材料内には透過せず、所望の化学変化が起こらないことになる。従って、露出放射の波長で適当な光透過特性を有するレジスト材料を選択することが重要である。適当なレジスト材料の選択を促すその他の考慮点には、露光され現像された後のレジストのエッチング抵抗がある。

【0005】この点で、露光放射の波長が従来の紫外（UV）あるいは深UV領域（すなわち、約240nm～約370nm）にあるようなデバイス製造のためのリソグラフィプロセスでは、エチレン系あるいは芳香族の不飽和性を有するポリマー（重合体）を含むレジスト材料が一般に使用される。しかし、このようなレジスト材料は、露光放射が193nmのプロセスには不适当であることが多い。その理由は、炭素-炭素二重結合がこの波長の放射を吸収するためである。その結果、露光放射の波長が248nm以上であるようなリソグラフィプロセスで使用されているレジスト材料は一般に、波長193nmの露光放射を使用するプロセスでは用いられない。0.18μmおよび0.13μmのデザインルールを用いたデバイスを製造するリソグラフィプロセスは露光放射として波長193nmの光を使用することが多いため、エチレン系不飽和性をあまり含まないレジストポリマーが所望される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】193nmリソグラフィプロセスに適しているとして提案されている1つのタイプのレジスト材料に、アクリレートあるいはメタクリレートのコポリマー（共重合体）の誘導体を含むものがある。このようなコポリマーを含むレジスト材料は、波長193nmの放射に対する十分な感度を示すが、このようなコポリマーのプラズマエッチング抵抗は現在のプロセス条件を満たさない。従って、193nmリソグラフィプロセスと両立するレジスト材料が所望される。

【0007】

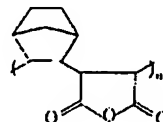
【課題を解決するための手段】本発明は、ポリマーバックボーンに組み込まれた、または、飽和炭化水素連結を介してポリマーバックボーンに取り付けられた、飽和脂環式部分を有するポリマーを含むエネルギー感受性レジスト材料を利用した、デバイス製造のためのリソグラフィプロセスに関する。ポリマーの約25モルパーセント～約50モルパーセントがこの脂環式部分を含むモノマー（単量体）からなると有利である。本明細書では簡単のため、ポリマーは、重合するとそのポリマーを形成する個々の分子（すなわちモノマー）で記述する。脂環式部分を有するポリマーは、デバイス製造プロセスで有用なプラズマエッチングに対する抵抗を有するので、脂環式部分は有利である。

【0008】ポリマーは、脂環式部分を含むモノマー（以下「脂環式モノマー」という。）と、少なくとも1つの他のモノマーのコポリマーである。モノマーの脂環式部分は、1つ以上のエチレン性不飽和結合を有する1つ以上の炭化水素環である。このモノマーのエチレン官能性は、炭化水素環中に、または、炭化水素環の付属物に含まれる。脂環式モノマーは、置換されていても置換されていなくてもよい。適当な置換基の例としては、アルキル基、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびニトリル基がある。露光放射の波長の放射を吸収しない置換基が適当であると考えられる。適当な脂環式モノマーの例としては、ノルボルネンのようなシクロオレフィンや、1,5-シクロオクタジエン、1,5-ジメチル-1,5-シクロオクタジエン、および5,6-ジヒドロジシクロペンタジエンのようなシクロジオレフィンがある。

【0009】第2のモノマーは、遊離基重合によって脂環式モノマーと共重合するものである。第2のモノマーは、脂環式部分をポリマーバックボーンに組み込むように第1のモノマーと遊離基重合すると有利である。適当なモノマーの例としては、マレイミドモノマーや、無水マレイン酸モノマーがある。重合がルイス酸の存在下で行われれば、アクリレートモノマー、フマレートモノマー、およびアクリロニトリルモノマーのような他のモノマーも適当であると考えられる。露光放射の波長が193nmである本発明の実施例では、結果として得られるポリマーに含まれる、露光放射の波長で高い吸光度を有するエチレン系不飽和性やその他の官能性の量がリソグラフィに関して少量になるように、モノマーは選択される。本発明において、「リソグラフィに関して少量」とは、その量がリソグラフィの結果を悪化させるのには不十分であることを意味する。無水マレイン酸は、露光波長が193nmであるリソグラフィプロセスで有用なポリマーを生成するように、脂環式部分と共重合するのに適したモノマーの一例である。

【0010】上記のポリマーは、一対一型の重合である遊離基共重合による生成物であるため、結果として得られるコポリマーの約50モルパーセントは脂環式モノマーであり、約50モルパーセントは第2のモノマーである。例えば、ポリマーが、ノルボルネンと無水マレイン酸の重合生成物である場合、結果として得られるポリマーは次の一般的構造を有する。

【化5】



【0011】ポリマーは、上記の2つのモノマーと、少なくとも1つの他のモノマーの重合生成物であると有利

である。他のモノマーは、デバイス製造のためのリソグラフィプロセスにおけるレジスト材料の性能をさらに向上させるように選択される。この点で、水性塩基への溶解度、接着促進、および、露光放射の波長における他のモノマーの吸光度のような因子を考慮して選択を行う。結果として得られるポリマーのガラス転移温度のような他の因子も、追加モノマーを選択する際に考慮される。本発明のプロセスで使用するのに適したポリマーを形成するモノマーを考える際のさまざまな因子は、当業者には理解されるものである。適当な追加モノマーは、第1および第2のモノマーの遊離基重合を妨げないものである。特に、他のモノマーは、結果として得られるポリマーが、約5モルパーセント〜約50モルパーセントの他のモノマーを含むように選択される。好ましくは、結果として得られるポリマーは、約5モルパーセント〜約45モルパーセントの他のモノマーを含む。このようなモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ならびに置換されたまたは置換されていないアクリレートおよびメタクリレートがある。

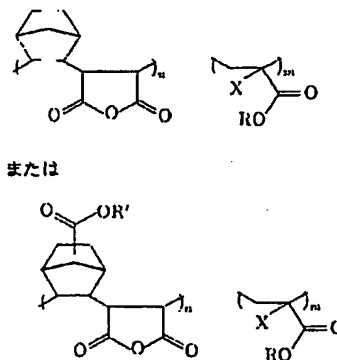
【0012】また、レジスト材料は、4種類以上のモノマーの重合生成物であることも可能である。4種類以上のモノマーを使用する場合、第4、第5などのモノマーは、追加モノマーの選択に対する上記のガイドラインを用いて選択される。一例では、ポリマーは、脂環式部分と、無水マレイン酸と、アクリル酸またはメタクリル酸と、置換されたまたは置換されていないアクリレートまたはメタクリレートという4種類のモノマーの重合生成物である。この例のポリマーには2つ以上の追加モノマーがあるが、ポリマーは、追加モノマー全体で約5モルパーセント〜約50モルパーセントの追加モノマーを含む。

【0013】レジスト材料は、上記のポリマーを他の材料と組み合わせることによって形成される。本発明の一実施例では、ポリマーは、そのモノマーユニットのうちの一部に、酸活性基付属物を有し、これにより、ポリマーは、そのような基がない場合よりも水性塩基の溶液に溶解しにくくなる。この実施例では、ポリマーは、放射により露光されるときに酸を生成する材料（しばしば、光酸発生剤（PAG）という。）と組み合わせられて、レジスト材料を形成する。別の実施例では、レジスト材料は、水性塩基溶液に比較的溶解しやすいポリマーと、溶解抑制剤と、PAGを組み合わせることによって形成される。さらに別の実施例では、レジスト材料は、水性塩基溶液に比較的溶解しにくいポリマーと、溶解抑制剤とPAGを組み合わせることによって形成される。いずれの実施例においても、PAGは、レジストが照射されるときに光酸を生成する。このように生成された光酸は、一般に加熱（露光後バークという。）を組み合わせ、照射されたレジストの水性塩基溶解性を増大させる化学変化を促進する。

【0014】レジスト材料がPAGとともに比較的不溶性のポリマーを含む実施例では、ポリマーは、脂環式モノマーと、上記のような第2のモノマーと、少なくとも1つの他のモノマー（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、あるいは、酸活性基を含む適当な基（しかし、酸活性基を含むもののみには限定されない）で置換されたアクリレートまたはメタクリレート）のコポリマーである。この実施例は、酸活性基がポリマーに付属し、ポリマーに、照射前に水性塩基への所望の不溶性を与えることを要件とする。照射および露光後バークの後、十分な割合の酸活性基が離脱して、ポリマーが水性塩基に溶解するようになる。従って、酸活性基がアクリレートあるいはメタクリレートのモノマーに付属していない場合は、ポリマーを形成するために使用される他のモノマー、好ましくは脂環式モノマーに付属していなければならない。

【0015】上記のモノマーは、脂環式モノマー（例えばノルボルネン）および第2のモノマー（例えば無水マレイン酸）の遊離基重合を妨害しないため有利である。適当なコポリマーの一例は、ノルボルネンモノマーと、無水マレイン酸モノマーと、アクリレートまたはメタクリレートのモノマーの重合生成物である。上記のポリマーの一例は、次の構造によって表される。

【化6】



ただし、 n は約0.95〜約0.5であり、 m は約0.05〜約0.5であり、 $n+m=1$ である。 n が約0.95〜約0.75であり m が約0.05〜約0.25である実施例が有利であると考えられる。 n が約0.85〜約0.8であり m が約0.15〜約0.2であればさらに有利である。 X は水素またはメチルである。

【0016】上記のポリマーが本質的に水性塩基に不要であるには、 R もしくは R' またはその両方は、ポリマーに所望の不溶性を与える置換基である。 R または R' のうちのいずれか一方がポリマーに所望の不溶性を与える置換基である場合、 R または R' の他方は水素とすることが可能である。 R が水性塩基溶液中でポリマーを不溶性にするための置換基である場合、 R は酸活性基であ

る。R' が水性塩基溶液中でポリマーを不溶性にするための置換基である場合、R' が酸活性基である。適当な酸活性基の例は、*t*-ブチル、*t*-アミル、1-メチルシクロヘキシル、3-オキソシクロヘキシル、およびビス(2-トリメチルシリル)エチル、ならびに、光酸の存在下で酸活性基の離脱を容易にするその他の置換基である。酸の存在下で、これらの基は遊離カルボン酸と、酸分解または酸触媒加水分解の副生成物を生成する。

【0017】上記のように、PAGは、レジスト材料が放射で露光されるときに酸(以下「光酸」という。)を発生する。この実施例では、レジスト材料中、上記のターポリマー(三重合体)と組み合わされるPAGは(溶媒を除いたレジスト材料の重量に基づいて)約0.5重量パーセント〜約20重量パーセントを占める。PAG含有量がレジスト材料の約15パーセント以上である場合、レジスト材料の光学密度は高すぎて、この濃度以上の含有量では現像が妨げられる。

【0018】露光放射の波長が約193nmであるリソグラフィプロセスでレジスト材料が使用される実施例では、PAGの量は、PAGの組成に依存する。PAGが芳香族部分を含む場合、レジスト材料中のPAGの量は約0.5〜約4重量パーセントとするのが有利である。その理由は、芳香族部分中の芳香族不飽和性がこの波長の放射を吸収するためである。別の波長の放射が使用される場合、あるいは、リソグラフィに関して大量の露光放射を吸収しないPAGが使用される場合の他の実施例では、さらに多くのPAG(約1重量パーセント〜約20重量パーセント)がレジスト材料に含まれる。

【0019】光酸は、一般に露光後ベーク中に、酸活性基をポリマーから離脱させる。酸活性基がポリマーから離脱することにより、露光されたレジスト材料は、露光されていないレジスト材料よりも、水性塩基溶液に溶解しやすくなる。その後、水性塩基現像液を用いて、露光されたレジスト材料を溶解し除去する。その後、露光されていないレジスト材料は、その下の基板のその後の処理のためのパターンマスクとして(一般に、基板へのパターン転写のために)用いられる。

【0020】レジスト材料が水性塩基、溶解抑制剤、およびPAGに本質的に溶解するコポリマーを含むような本発明の実施例では、ポリマーには酸活性基は付属していない。この実施例では、ポリマーが、置換されたまたは置換されていないノルボルネン、無水マレイン酸、および少なくとも1つの他のモノマーのようなシクロオレフィンのコポリマーであると有利である。シクロオレフィンが置換されていない場合、他のモノマーのうちの少なくとも1つは遊離カルボン酸を含むべきである。アクリル酸およびメタクリル酸は、適当なモノマーの例である。シクロオレフィンがカルボン酸基のような酸官能基で置換されている場合、他のモノマーは遊離カルボン酸官能基を含む必要はない。この実施例では、溶解抑制剤

は、光酸にさらされ加熱されると、比較的不溶性から比較的可溶性に変化する。

【0021】本発明の第3の実施例では、レジスト材料は、溶解抑制剤およびPAGと組み合わされた水性塩基に本質的に不溶性であるポリマーを含む。この実施例では、レジスト材料のうち放射で露光される部分と露光されない部分の間のコントラストが向上する。その理由は、レジスト材料が放射で露光され露光後ベークされると、ポリマーおよび溶解抑制剤の両方の水性塩基溶解性が、PAGによって生成される酸によって変化するためである。

【0022】本発明のプロセスでは、一般に、上記の成分を含むレジスト材料は、基板(一般にシリコンウェハである。)の表面上のフィルムとして形成される。シリコンウェハ上には、一般に、他の材料の層が形成される。このようなウェハは、その上に他の材料の層が形成されるかされないかにかかわらず、本明細書では基板ということにする。

【0023】レジストで被覆された基板は、次に、放射によるパターン露光を受け、パターンの像がエネルギー感受性レジスト材料に描画される。化学薬品(照射中に生成する光酸)が化学変化(一般には加熱により)を起こし、これにより、レジストの照射部分の水性塩基溶解度が増大する。本発明のレジスト材料は、露光放射が波長約190nm〜約370nmの紫外放射、X線放射、または電子線放射のいずれかであるようなリソグラフィプロセスで有用であると考えられる。

【0024】パターンの像がレジスト材料に描画された後、露光されたレジスト材料と露光されていないレジスト材料の水性塩基への溶解度の差を利用して、像はパターンへと現像される。本発明では、「露光されたレジスト材料」とは、レジストのうち、光酸にさらされ例えば加熱により、水性塩基への溶解度が増大した部分を意味する。

【0025】現像後、レジストのパターンは、当業者に周知の通常のエッチング法を用いて下の基板に転写される。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明は、デバイス製造のためのリソグラフィプロセスで有用なあるクラスのエネルギー感受性レジスト材料に関する。リソグラフィステップを含むデバイス製造のプロセスは、S. M. Sze; "VLSI Technology" (McGraw-Hill pub., 1983)やL. F. Thompson et al., "Introduction to Microlithography", pp.87-161 (American Chemical Society Symposium Series 219, 1983)のような教科書に記載されている。リソグラフィステップは一般に、レジスト材料のような、エネルギーにより画成(造影)可能な材料を露光しパターン形成することを含む。像は、まずレジストに導入され、現像されたパターンが形成された後、基板に転写される。

【0027】材料はエネルギー感受性である。すなわち、エネルギーがその材料に化学変化を引き起こす。このような材料が、適当な波長のパターン化された放射（例えば、波長約190nm～約370nmのUV光、X線放射）または直接書き込みリソグラフィプロセスにおける電子線のような粒子線で露光されると、放射で直接に露光されたレジスト材料の部分では、放射で直接には露光されなかったレジスト材料の部分よりもかなり強い化学変化が引き起こされる。本発明の場合、かなり強いとは、パターン化された露光によって引き起こされる化学的コントラストが、プロセス目的を満足するのに十分であることを意味する。この化学的差異は、エネルギー感受性レジスト材料中にパターンを現像するために利用される。現像されたパターンはその後、後続の処理、例えば、現像されたパターンを下の基板に転写する際に用いられる。

【0028】水性塩基溶液は一般に、エネルギー感受性レジスト材料中にパターンを現像するために用いられる。水性塩基溶液の一般的な一例は、約0.05M～約0.5Mの水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）であるが、他の多くの溶液も当業者には周知である。

【0029】本発明のポジ型レジスト材料では、放射に露光されていない材料は、放射に露光された材料に比べて、水性塩基現像液に対して不溶性である。水性塩基への溶解度のこの差は、エネルギー感受性材料中のポリマーの水性塩基溶解度を操作することによって、または、エネルギー感受性材料中の溶解抑制剤の水性塩基溶解度を操作することによって、生じる。

【0030】本発明のエネルギー感受性レジスト材料は、ポリマーバックボーンに組み込まれた、または、飽和炭化水素連結を介してポリマーバックボーンに取り付けられた、飽和脂環式部分を有するポリマーを含む。本発明では、ポリマーは、重合するとそのポリマーを形成する個々の分子（すなわちモノマー）で記述する。一般に、すべて同一の化学構造および組成を有するモノマーからポリマーが形成される場合、そのポリマーをホモポリマーという。複数の化学的に異なる種類のモノマー（例えば、アクリル酸と無水マレイン酸）から形成されるポリマーをコポリマーという。

【0031】本発明のコポリマーは、約25モルパーセント～約50モルパーセントが脂環式部分を含むモノマーからなると有利である。このモノマーは、上記のように、置換されていても置換されていなくてもよい。本発明の一実施例では、ポリマーは、脂環式モノマーと、少なくとも1つの他のモノマーのコポリマーである。第2のモノマーは、遊離基重合によって脂環式モノマーと共重合する能力を有するように選択される。第2のモノマーは、脂環式部分をポリマーバックボーンに組み込むように第1のモノマーと遊離基重合すると有利である。

【0032】あるモノマーが脂環式部分を含むモノマーと所望の重合をするかどうかは、そのモノマーの反応性比と、重合のための原料組成におけるそのモノマーの相対的な量に依存する。これらの関係については一般に“Polymer Handbook”, chap. 11.5 (Brandrup, J. et al. eds., 2nd ed., 1989)に記載されている。脂環式モノマーと第2のモノマーがほぼ等量であるポリマーを実現するためには、重合の速度定数は、第1の（すなわち脂環式）モノマーがポリマー鎖に組み込まれたときには、その結果生じる活性末端基が、第1のモノマーに比べて第2のモノマーを組み込むほうが有利になるように高度に弁別するようになっていなければならない。第1のモノマーと第2のモノマーを入れ換えても同様である。このような結果は、第1のモノマーを付加する速度定数が、成長するポリマー差が第1のモノマーで終端しているときには低く、成長するポリマー差が第2のモノマーで終端しているときには高くなり、同じ関係が第2のモノマーについても成り立つときに、得られる。これらの速度定数の比を反応性比という。所望の結果は、第2の速度定数が第1の速度定数よりもずっと高いときに得られるため、0に近い反応性比が有利である。その結果、本発明のポリマーで使用するのに適していると考えられる第2のモノマーは、脂環式モノマーとの反応性比が0に近く、脂環式モノマーは第2のモノマーとの反応性比が0に近い。

【0033】適当な第2のモノマーの例としては、マレイミドモノマーや、無水マレイン酸モノマーがある。重合がルイス酸の存在下で行われれば、アクリレートモノマー、フマレートモノマー、およびアクリロニトリルモノマーのような他のモノマーも適当であると考えられる。露光放射の波長が193nmである本発明の実施例では、結果として得られるポリマーに含まれる、露光放射の波長で高い吸光度を有するエチレン系不飽和性やその他の官能性の量がリソグラフィに関して少量になるように、モノマーは選択される。本発明において、「リソグラフィに関して少量」とは、その量がリソグラフィの結果を悪化させるのには不十分であることを意味する。無水マレイン酸は、露光波長が193nmであるリソグラフィプロセスで有用なポリマーを生成するように、脂環式部分と共重合するのに適したモノマーの一例である。

【0034】ポリマーは、上記の2つのモノマーと、少なくとも1つの他のモノマーの重合生成物であると有利である。他のモノマーは、デバイス製造のためのリソグラフィプロセスにおけるレジスト材料の性能をさらに向上させるように選択される。この点で、水性塩基への溶解度、接着促進、および、露光放射の波長における他のモノマーの吸光度のような因子を考慮して選択を行う。結果として得られるポリマーのガラス転移温度のような他の因子も、追加モノマーを選択する際に考慮される。

本発明のプロセスで使用するのに適したポリマーを形成するモノマーを考える際のさまざまな因子は、当業者には理解されるものである。適当な追加モノマーは、第1および第2のモノマーの遊離基重合を妨げないものである。特に、他のモノマーは、結果として得られるポリマーが、約5モルパーセント〜約50モルパーセントの他のモノマーを含むように選択される。好ましくは、結果として得られるポリマーは、約5モルパーセント〜約45モルパーセントの他のモノマーを含む。適当な第3のモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリレートおよびメタクリレートがある。これらのモノマーは、置換されていても置換されていなくてもよい。後述するように、置換基がある場合、それは、有利な性質をポリマーに与えるように用いることができる。コポリマーのガラス転移温度(T_g)は高い(約300℃のオーダー)ため、アクリル酸およびアクリレートのモノマーが有利である。その理由は、ポリマーの T_g は、これらのモノマーが組み込まれると低くなるためである。

【0035】また、レジスト材料は、4種類以上のモノマーの重合生成物であることも可能である。4種類以上のモノマーを使用する場合、第4、第5などのモノマーは、追加モノマーの選択に対する上記のガイドラインを用いて選択される。一例では、ポリマーは、脂環式部分と、無水マレイン酸と、アクリル酸またはメタクリル酸と、置換されたまたは置換されていないアクリレートまたはメタクリレートという4種類のモノマーの重合生成物である。この例のポリマーには2つ以上の追加モノマーがあるが、ポリマーは、追加モノマー全体で約5モルパーセント〜約50モルパーセントの追加モノマーを含む。

【0036】レジスト材料は、上記のポリマーを他の材料と組み合わせることによって形成される。本発明の実施例では、ポリマーは、そのモノマーユニットのうちの一部に、酸活性基付属物を有し、これにより、ポリマーは、そのような基がない場合よりも水性塩基溶液に溶解しにくくなる。この実施例では、ポリマーは、光酸発生剤(PAG)と組み合わせられて、レジスト材料を形成する。別の実施例では、レジスト材料は、水性塩基溶液に比較的溶解しやすいポリマーと、溶解抑制剤と、PAGを含む。さらに別の実施例では、レジスト材料は、水性塩基溶液に比較的溶解しにくいポリマーと、溶解抑制剤とPAGを含む。

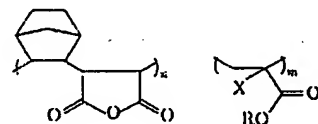
【0037】上記の実施例では、水性塩基溶液中のレジスト組成物の溶解度は、レジスト材料が放射で露光されると変化する。本発明のレジスト材料はポジ型レジストであるため、露光されたレジストの水性塩基溶解度は、放射で露光されていないレジストの水性塩基溶解度より大きい。照射前のレジストの溶解速度の、照射後に対する比を1:nとすると、nは2以上であるべきである。nの値が2より小さいような相対溶解度比では一般にコ

ントラストが低く、像の品質が悪くなる。

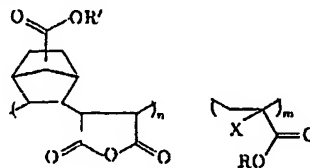
【0038】ポリマーが本質的に水性塩基に不溶性であるような本発明の実施例では、ポリマーには酸活性部分あるいは有利酸部分が付属し、これがポリマーを不溶性にする。レジスト材料が放射で露光されると、PAGによって生成される光酸は、一般に露光後バークと組み合わせられて、十分な量のこれらの酸活性部分を除去することにより、ポリマーを水性塩基溶液に対して可溶性にする。

10 【0039】レジスト材料がPAGとともに比較的不溶性のポリマーを含む実施例では、ポリマーは、脂環式モノマーと、上記のような第2のモノマーと、少なくとも1つの他のモノマー(例えば、上記のアクリル酸、メタクリル酸、アクリレートまたはメタクリレート)のコポリマーである。この理由は、これらのモノマーが、脂環式モノマーおよび第2のモノマーの遊離基重合を妨害しないためである。適当なコポリマーの一例は、ノルボルネンモノマーと、無水マレイン酸モノマーと、適当な酸活性基を有するアクリレートモノマーの重合生成物である。このポリマーの一例は、次の構造によって表される。

【化7】



または



ただし、nは約0.95〜約0.5であり、mは約0.05〜約0.5であり、 $n+m=1$ である。nが約0.95〜約0.75でありmが約0.05〜約0.25である実施例が有利であると考えられる。nが約0.85〜約0.8でありmが約0.15〜約0.2であればさらに有利である。

【0040】上記のポリマーが本質的に水性塩基に不要であるには、RもしくはR' またはその両方は、ポリマーに所望の不溶性を与える置換基である。RまたはR' のうちのいずれか一方がポリマーに所望の不溶性を与える置換基である場合、RまたはR' の他方は水素とすることが可能である。Rが水性塩基溶液中でポリマーを不溶性にするための置換基である場合、Rは酸活性基である。R' が水性塩基溶液中でポリマーを不溶性にするための置換基である場合、R' が酸活性基である。適当な

酸活性基の例は、 t -ブチル、 t -アミル、1-メチルシクロヘキシル、3-オキソシクロヘキシル、およびビス(2-トリメチルシリル)エチル、ならびに、酸の存在下で酸活性基の離脱を容易にするその他の置換基である。光酸の存在下で、これらの基は遊離カルボン酸と、酸分解または酸触媒加水分解の副生成物を生成する。一実施例では、 R' はHであり、 R は、上記の酸活性基のうちの1つである。

【0041】上記のように、PAGは、レジスト材料が放射で露光されるときに酸を発生する。この実施例では、レジスト材料中、上記のターポリマーと組み合わされるPAGは約0.5重量パーセント〜約20重量パーセントを占める。PAG含有量がレジスト材料の約20パーセント以上である場合、レジスト材料の光学密度は高すぎて、この濃度以上の含有量では現像が妨げられる。

【0042】露光放射の波長が約193nmであるリソグラフィプロセスでレジスト材料が使用される実施例では、PAGの量は、PAGの組成に依存する。PAGが芳香族部分を含む場合、レジスト材料中のPAGの量は約0.5〜約4重量パーセントとするのが有利である。その理由は、芳香族部分中のエチレン系不飽和性がこの波長の放射を吸収するためである。別の波長の放射が使用される場合の他の実施例では、さらに多くのPAG(約1重量パーセント〜約20重量パーセント)がレジスト材料に含まれる。

【0043】光酸は、一般に露光後ベーク中に、酸活性基あるいは遊離酸基をポリマーから離脱させる。酸活性基がポリマーから離脱することにより、露光されたレジスト材料は、露光されていないレジスト材料よりも、水性塩基溶液に溶解しやすくなる。その後、水性塩基溶液を用いて、露光されたレジスト材料を溶解し除去する。その後、露光されていないレジスト材料は、その下の基板のその後の処理のためのパターンマスクとして(一般に、基板へのパターン転写のために)用いられる。

【0044】レジスト材料が水性塩基、溶解抑制剤、およびPAGに本質的に溶解するコポリマーを含むような本発明の実施例では、ポリマーには酸活性基は付属していない。この実施例では、ポリマーが、置換されたまたは置換されていないノルボルネン、無水マレイン酸、および少なくとも1つの他のモノマーのようなシクロオレフィンのコポリマーであると有利である。上記のように、この実施例のポリマーは遊離酸官能基を有しなければならない。遊離酸官能基は、シクロオレフィンモノマー、他のモノマー、またはそれらの組合せによって設けることができる。遊離酸官能基がノルボルネンモノマーにある場合、ノルボルネンおよび第2のモノマーのコポリマーは置換されていても置換されていなくてもよいが、置換基は、水性塩基溶液へのポリマーの溶解度を大

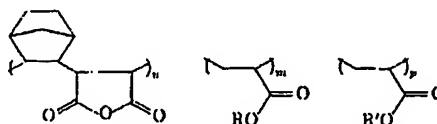
幅に低下させないように選択される。この実施例では、溶解抑制剤は、PAGによって生成される酸にさらされ一般に加熱されると、比較的不溶性から比較的可溶性に変化する。

【0045】溶解抑制剤が、水性塩基溶解性をマスクする酸活性置換基を有する場合、その溶解抑制剤は、上記のPAGとともに使用される。この実施例では、エネルギー感受性レジスト材料中のPAGの量は約0.5重量パーセント〜約4重量パーセントであり、エネルギー感受性材料中の溶解抑制剤の量は約10〜約40重量パーセントである。

【0046】本発明の第3の実施例では、レジスト材料は、溶解抑制剤およびPAGと組み合わされた水性塩基に本質的に不溶性であるポリマーを含む。この実施例では、レジスト材料のうち放射で露光される部分と露光されない部分の間のコントラストが向上する。その理由は、レジスト材料が放射で露光され露光後ベークされると、ポリマーおよび溶解抑制剤の両方の水性塩基溶解性が、PAGによって生成される酸によって変化するためである。

【0047】適当なコポリマーの一例は、ノルボルネンモノマー、無水マレイン酸モノマー、および2つのアクリレートモノマーの重合生成物である。結果として得られるポリマーは次の構造で表される。

【化8】



ただし、 n は約0.95〜約0.5であり、 $m+p$ は約0.05〜約0.5であり、 $n+m+p=1$ である。 n が約0.85〜約0.55であり $m+p$ が約0.15〜約0.45であると有利である。 n が約0.85〜約0.8であり m が約0.15〜約0.2であればさらに有利である。上記のポリマーが本質的に水性塩基に不要であるには、 R もしくは R' またはその両方は、ポリマーに所望の不溶性を与える置換基である。 R または R' のうちのいずれか一方がポリマーに所望の不溶性を与える置換基である場合、 R または R' の他方は水素とすることが可能である。 R が水性塩基溶液中でポリマーを不溶性にするための置換基である場合、 R は酸活性基である。 R' が水性塩基溶液中でポリマーを不溶性にするための置換基である場合、 R' が酸活性基である。 R および R' のうちの一方が酸活性基であり R および R' の他方が水素である実施例では、ポリマーにおける m と p の相対的な量は、ポリマーが水性塩基溶液中で必要な程度の不溶性を有するとともに、露光されたレジスト材料と露光されていないレジスト材料の溶解度差が必要な程度になるように、選択される。このポリマーは、レジスト

材料が比較的不溶性のポリマーとPAGから、または、比較的不溶性のポリマーと、PAGと、溶解抑制剤から形成されるような上記の実施例で使用される。

【0048】露光放射の波長範囲における適当な光学密度によりレジスト品質は大幅に向上する。光学密度が低すぎると、露光放射の吸収が非効率になり、また、露光時間が不必要に長くなる。光学密度が高すぎると、環境とレジストフィルムの界面から最も離れたポリマーフィルムの領域に十分な光が到達しなくなる。この不完全な露光の結果、レジスト像品質が劣化する。一般に、少なくとも30パーセントの露光放射が露光波長で基板に到達するためには、0.6以下の光学密度を使用するのが好ましい。

【0049】光学密度は、ポリマーおよびPAGの両方における吸光種の濃度に依存する。従って、レジスト材料被覆の適当な厚さを選択した後に、レジスト組成を、所望の光学密度になるように調節する。フィルム連続性に関して既に説明した厚さに対して、所望の光学密度が維持されれば、有用な結果が達成される。

【0050】本発明のプロセスでは、一般に、上記の成分を含むレジスト材料は、基板（一般にシリコンウェハである。）の表面上のフィルムとして形成される。シリコンウェハ上には、一般に、他の材料の層が形成される。このようなウェハは、その上に他の材料の層が形成されるかされないかにかかわらず、本明細書では基板ということにする。

【0051】被覆の厚さは、レジストの吸光、フィルムの品質、および、像分解能に対する厚さの効果のようなさまざまな因子に依存する。一般に、レジストの厚さは、約0.2 μ m～約2 μ mの範囲である。

【0052】被覆後、レジストは、残りの溶媒を除去するためにプリベーク（露光前ベーク）するのが好ましい。好ましい露光前ベーク温度は70℃～160℃の範囲で、好ましい時間は約0.5～約60分の範囲である。次に、レジスト材料は、約190nm～約370nmの波長の紫外放射、X線放射、または電子線放射のようなエネルギーで露光される。一般に、193nmの光に対して適当と考えられるドーズ量（線量）は、5～250mJ/cm²の範囲である。（電子線およびX線照射に対する対応するドーズ量も考えられる。）従来の露光技術を用いてレジスト材料に造影する。

【0053】次に、露光された材料をポストベークするのが好ましい。このポストベークにより、個々の実施例に応じて、比較的に不溶性のポリマーまたは溶解抑制剤と光酸との反応が促進される。一般に、有効なポストベーク温度は約70℃～約160℃の範囲であり、有効な時間は約20秒～約30分である。Brewer Sciencesから販売されているホットプレートのような加熱手段が有用であると考えられる。

【0054】露光された像を現像するのに適した溶媒

は、水/水酸化テトラメチルアンモニウム、水/NaOH、または、イソプロパノール、エタノールおよびメタノールのような低級アルキルアルコールからなる低級アルキルアルコール混合物（水を含むことも含まないことも可能である）のような材料である。一般に、現像液中に20秒～5分間浸漬すると所望の造影が得られる。

【0055】現像後、レジストのパターンが、当業者に周知の従来のエッチング法を用いて下の基板に転写される。

【0056】本発明のプロセスで使用する溶解抑制剤の選択は、露光放射の波長と、溶解抑制剤の吸光特性に依存する。露光放射の波長が248nmであるようなプロセスでは、Reiser, A., "Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists" (第5章および第6章) (John Wiley & Sons, pub. 1989)、および、Dammel, R., "Diazonaphthoquinone-based Resists" (SPIE Optical Engineering Press, 1993)に記載されているような、ジアゾ化ナフトキノン溶解抑制剤が適していると考えられる。ジアゾ化ナフトキノンのようなジアゾ化合物、および、ヘキサヒドロキシスピロピフルオレンとナフトキノン-2-ジアゾ-5-スルホン酸のペンタエステルは、このような溶解抑制剤の例である。エネルギー感受性レジスト材料の約10～約35重量パーセントが、分子量約2000以下の溶解抑制剤であると有利である。

【0057】ジアゾ化ナフトキノン溶解抑制剤は248nmの放射を吸収し、193nmではさらに吸収が強い。実際、この溶解抑制剤は吸収が強すぎるため、露光放射の波長が193nmであるようなプロセスで使用するためにレジスト材料に組み込むことはできない。その結果、露光放射の波長が193nmである本発明の実施例では、エチレン系飽和性を含まずほとんどが脂環式部分からなる溶解抑制剤が有利である。適当な溶解抑制剤の例には、コール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸、およびリトコール酸から誘導される胆汁酸エステルを含む。デバイス製造のためのリソグラフィプロセスでこのような溶解抑制剤で使用することは米国特許第5,310,619号および米国特許第5,372,912号に記載されている。

【0058】

【実施例】

【例1】ノルボルネンと無水マレイン酸のコポリマーを以下の手順を用いて調製した。特に断らない限り、以下の例で指定されるすべての試薬はAldrich Chemical Co.から手に入れた。2個のPTFE栓入口バルブと効率的な攪拌棒を備えた乾燥した500mlのSchlenkフラスコに、ノルボルネン（40.7g；432mmol）を真空封入した。新たに昇華させた無水マレイン酸（42.4g；432mmol）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）（0.706g；1molバ

ーセント)、およびテトラヒドロフラン (THF) (60 ml) を、アルゴン圧力下で加えた。この混合物を、3回の冷凍-排気-解凍サイクルにより脱気し、密封し、65℃の油浴に24時間浸した。冷却後、混合物を5倍体積のジエチルエーテルに沈殿させ、濾過してポリマーを収集した。その固体をアセトン (100 ml) に再び溶解し、5倍体積のジエチルエーテルに沈殿させた。このプロセスをさらに2回繰り返した。濾過によりポリマーを収集し、真空50℃で乾燥させた。

【0059】 [例2] 1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエンと無水マレイン酸のコポリマーを以下の手順を用いて調製した。結果として得られるコポリマーを図1に示す。2個のPTFE栓入口バルブと効率的な攪拌棒を備えた乾燥した100 mlのSchlenkフラスコに、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン

(11 g; 102 mmol) を真空封入した。新たに昇華させた無水マレイン酸 (10 g; 102 mmol)、AIBN (0.164 g; 1 molパーセント)、およびジオキサン (30 ml) を、アルゴン圧力下で加えた。この混合物を、3回の冷凍-排気-解凍サイクルにより脱気し、密封し、65℃の油浴に24時間浸した。冷却後、真空中でジオキサンを除去した。次に、ポリマーをメチルエチルケトンに再び溶解し、混合物を5倍体積のジエチルエーテルに沈殿させ、濾過してポリマーを収集した。その固体を25 mlのメチルエチルケトンに再び溶解し、5倍体積のジエチルエーテルに沈殿させた。このプロセスを全部で3回繰り返した。最後の濾過でポリマーを収集し、真空50℃で乾燥させた。

【0060】 [例3] 5, 6-ジヒドロシクロペンタジエンと無水マレイン酸のコポリマーを以下の手順を用いて調製した。このコポリマーを図2に示す。2個のPTFE栓入口バルブと効率的な攪拌棒を備えた乾燥した100 mlのSchlenkフラスコに、5, 6-ジヒドロシクロペンタジエン (10 g; 75 mmol) を真空封入した。新たに昇華させた無水マレイン酸 (7.31 g; 75 mmol)、AIBN (0.122 g; 1 molパーセント)、およびTHF (17 ml) を、アルゴン圧力下で加えた。この混合物を、3回の冷凍-排気-解凍サイクルにより脱気し、密封し、65℃の油浴に24時間浸した。冷却後、混合物を5倍体積のジエチルエーテルに加え、濾過してポリマーを収集した。次に、ポリマーをメチルエチルケトン (25 ml) に再び溶解し、混合物を5倍体積のジエチルエーテルに沈殿させた。このプロセスをさらに2回繰り返した。最後の濾過でポリマーを収集し、真空50℃で乾燥させた。

【0061】 [例4] 1, 5-シクロオクタジエンと無水マレイン酸のコポリマーを以下の手順を用いて調製した。このコポリマーを図3に示す。2個のPTFE栓入口バルブと効率的な攪拌棒を備えた乾燥した100 mlのSchlenkフラスコに、1, 5-シクロオクタジエン

(11 g; 102 mmol) を真空封入した。新たに昇華させた無水マレイン酸 (10 g; 102 mmol)、AIBN (0.164 g; 1 molパーセント)、およびジオキサン (30 ml) を、アルゴン圧力下で加えた。この混合物を、3回の冷凍-排気-解凍サイクルにより脱気し、密封し、65℃の油浴に24時間浸した。冷却後、真空中でジオキサンを除去し、ポリマーをメチルエチルケトンに再び溶解し、混合物を5倍体積のジエチルエーテルに沈殿させ、濾過してポリマーを収集した。その固体をメチルエチルケトン (25 ml) に再び溶解し、混合物を5倍体積のジエチルエーテルに沈殿させた。このプロセスをさらに2回繰り返した。最後の濾過でポリマーを収集し、真空50℃で乾燥させた。

【0062】 [例5] ノルボルネンと無水マレイン酸とアクリル酸のターポリマーを以下の手順を用いて調製した。2個のPTFE栓入口バルブと効率的な攪拌棒を備えた乾燥した500 mlのSchlenkフラスコに、ノルボルネン (40.34 g; 428 mmol) を真空封入した。新たに昇華させた無水マレイン酸 (34.63 g; 353 mmol)、蒸留したアクリル酸 (5.14 ml; 75 mmol)、AIBN (0.703 g; 1 molパーセント)、およびTHF (100 ml) を、アルゴン圧力下で加えた。この混合物を、3回の冷凍-排気-解凍サイクルにより脱気し、密封し、65℃の油浴に24時間浸した。冷却後、混合物を5倍体積のジエチルエーテルに沈殿させ、濾過してポリマーを収集した。このプロセスをさらに2回繰り返した。最後の濾過でポリマーを収集し、真空50℃で乾燥させた。

【0063】 [例6] 例5に記載したノルボルネン、アクリル酸および無水マレイン酸のコポリマーを、シクロヘキサノンと組み合わせることによってレジスト材料を調製した。結果として得られる溶液は約11~14重量パーセントのポリマーを含んでいた。溶解抑制剤であるリトコール酸 ϵ -ブチルまたはデオキシコール酸 ϵ -ブチルを、レジスト材料中のポリマーの重量に対して約25重量パーセントの量で溶液に加えた。光酸発生剤 (PAG) であるトリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウムを、溶液中のポリマーの量に対して約1重量パーセントの量で溶液に加えた。平均孔サイズが0.2 μ m以下のPTFE膜を用いて溶液を濾過した。

【0064】 次に、HMDSを塗布した直径4インチ、5インチ、および6インチのシリコンウェハ上に2000 rpmで溶液をスピンコートした。被覆されたウェハをホットプレート上120℃で60秒間バークした。レジストフィルムは、約0.6 μ m~約0.9 μ mの範囲の厚さを有していた。次に、Lamda PhysikエキシマレーザまたはGCA XLS LaserStep (米国登録商標) 深UV露光装置を備えたSuss Model MA56Aコンタクトアライナを用いて、248 nmの波長の放射でフィルムをパターン露光した。露光ドーズ量は約0.25~約40 mJ/c

m²まで系統的に変化させた。清掃ドーズ量は、形式の詳細に応じて、約3〜約5 mJ/cm²まで変化させた。

【0065】次に、露光したフィルムを、120℃〜140℃で1〜2分間ベークした。次に、水性塩基溶液（水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）の0.262N溶液）中で約3分間、パターンを現像した。露光ドーズ量が清掃ドーズ量の約2倍のとき、現像されたレジストは0.25 μmの大きさの構造を造影した。当業者には分かるように、適当なドーズ量の選択は、使用される個々のレジスト材料と、その他のプロセス変数に依存する。

【0066】【例7】ノルボルネン、無水マレイン酸、アクリル酸 ϵ -ブチルおよびアクリル酸のコポリマーを以下の手順を用いて合成した。2個のPTFE栓入口バルブと効率的な攪拌棒を備えた乾燥した500 mlのSchlenkフラスコに、ノルボルネン（16.41 g；174 mmol）を真空封入した。新たに昇華させた無水マレイン酸（17.09 g；174 mmol）、蒸留したアクリル酸 ϵ -ブチル（4.46 g；34.8 mmol）、蒸留したアクリル酸（2.51 g；34.8 mmol）、AIBN（0.286 g；1 molパーセント）、およびTHF（40 ml）を、アルゴン圧力下で加えた。この混合物を、3回の冷凍-排気-解凍サイクルにより脱気し、密封し、65℃の油浴に18時間浸した。冷却後、混合物を5倍体積のジエチルエーテルに沈殿させ、濾過してポリマーを収集した。このプロセスをさらに3回繰り返した。最後の濾過でポリマーを収集し、真空50℃で乾燥させた。

【0067】【例8】例7に記載したノルボルネン、アクリル酸 ϵ -ブチル、アクリル酸および無水マレイン酸のコポリマーを、プロピレングリコールメチルエーテルアセタートと組み合わせることによってレジスト材料を調製した。結果として得られる溶液は約14重量パーセントのポリマーを含んでいた。光酸発生剤（PAG）であるトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウムを、溶液中のポリマーの量に対して約1重量パーセントの量で溶液に加えた。平均孔サイズが0.2 μm以下のPTFE膜を用いて溶液を濾過した。

【0068】次に、HMDSを塗布した直径4インチ、および6インチのシリコンウェハ上に2000 rpmで溶液をスピコートした。被覆されたウェハをホットプレート上120℃で60秒間ベークした。レジストフィルムの厚さは約0.7 μmであった。次に、Lamda PhysikエキシマレーザまたはGCA XLS LaserStep（米国登録商標）深UV露光装置を備えたSuss Model MA56Aコンタクトアライナを用いて、248 nmの波長の放射でフィルムをパターン露光した。露光ドーズ量は約0.5〜約40.5 mJ/cm²まで系統的に変化させた。分解ドーズ量は約40 mJ/cm²と測定された。

【0069】次に、露光したフィルムを、120℃で2分間ベークした。次に、水性塩基溶液（水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）の0.262N溶液）中で約2.5分間、パターンを現像した。現像されたレジストは0.25 μmの大きさの構造を造影した。

【0070】【例9】例7に記載したノルボルネン、アクリル酸 ϵ -ブチル、アクリル酸および無水マレイン酸のコポリマーを、プロピレングリコールメチルエーテルアセタートと組み合わせることによってレジスト材料を調製した。結果として得られる溶液は約12.5重量パーセントのポリマーを含んでいた。溶解抑制剤であるリトコール酸 ϵ -ブチルまたはデオキシコール酸 ϵ -ブチルを、レジスト材料中のポリマーの重量に対して約25重量パーセントの量で溶液に加えた。光酸発生剤（PAG）であるトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウムまたはノナフルオロブタンスルホン酸ジフェニルヨードニウムを、溶液中のポリマーの量に対して約1重量パーセントの量で溶液に加えた。平均孔サイズが0.2 μm以下のPTFE膜を用いて溶液を濾過した。

【0071】次に、HMDSを塗布した直径4インチおよび6インチのシリコンウェハ上に2000 rpmで溶液をスピコートした。被覆されたウェハをホットプレート上120℃で60秒間ベークした。レジストフィルムの厚さは約0.7 μmであった。次に、Lamda PhysikエキシマレーザまたはGCA XLS LaserStep（米国登録商標）深UV露光装置を備えたSuss Model MA56Aコンタクトアライナを用いて、248 nmの波長の放射でフィルムをパターン露光した。露光ドーズ量は約1〜約81 mJ/cm²まで系統的に変化させた。分解ドーズ量は、トリフルオロメタンスルホン酸塩のPAGを含むレジストでは約40 mJ/cm²であり、ノナフルオロブタンスルホン酸塩のPAGを含むレジストでは約60 mJ/cm²であった。

【0072】次に、露光したフィルムを、120℃で2分間ベークした。次に、水性塩基溶液（水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）の0.262N溶液）中で約2.5分間、パターンを現像した。現像されたレジストは0.25 μmの大きさの構造を造影した。

【0073】当業者には分かるように、適当なドーズ量の選択は、使用される個々のレジスト材料と、その他のプロセス変数に依存する。

【0074】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明によれば、アクリレートあるいはメタクリレートのコポリマーの誘導体を含むレジスト材料を、193 nmリソグラフィプロセスと両立させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエンと無水マレイン酸のコポリマーの図である。

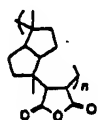
【図2】5, 6-ジヒドロジシクロペンタジエンと無水

23

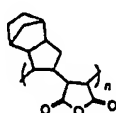
マレイン酸のコポリマーの図である。

【図3】 1, 5-シクロオクタジエンと無水マレイン酸
のコポリマーの図である。

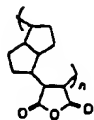
【図1】



【図2】



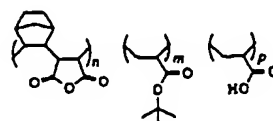
【図3】



24

【図4】 ノルボルネン、無水マレイン酸、アクリル酸と
ブチル、およびアクリル酸のコポリマーの図である。

【図4】



フロントページの続き

(71)出願人 596077259

600 Mountain Avenue,
Murray Hill, New Je
rsey 07974-0636 U. S. A.

(72)発明者 オムカラム ナラマス

アメリカ合衆国、07920 ニュージャージ
ー、バスキング リッジ、サイカモア コ
ート 89

(72)発明者 エルザ リクマニス

アメリカ合衆国、07090 ニュージャージ
ー、ウェストフィールド、セント マーク
ス アベニュー 550

(72)発明者 トーマス インゴルフ ワロー

アメリカ合衆国、94587 カリフォルニア、
ユニオン シティ、ロイヤル アン ドラ
イブ 2656